

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-053812

(43)Date of publication of application : 22.02.2000

(51)Int.Cl.

C08L 23/02
B32B 27/18
B32B 27/28
C08K 3/00
C08K 5/098
C08L101/00

(21)Application number : 10-220937

(71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO
LTD:THE

(22)Date of filing : 05.08.1998

(72)Inventor : NIMIYA KENJI
TOYOZUMI MASAHIKO
MASUMOTO HIROKI

(54) RESIN COMPOSITION, MOLDING PROCESS THEREOF AND MULTILAYER STRUCTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition having a high melt moldability which prevents increase in resin pressure inside an extruder even at scrap return or continuous operation over a long time, a molding process thereof and a use thereof.

SOLUTION: This resin composition comprises a thermoplastic resin (A), an ethylene-vinyl acetate copolymer saponified product (B), an inorganic filler other than hydrotalcite compounds (C), a higher fatty acid metal salt (D) and, preferably, a hydrotalcite compound (E). Here, the average particle size of the inorganic filler (C) is 1 to 20 μm , the contents of (A), (B) and (C) are 30 to 99 wt.%, 0.5 to 20 wt.%, and 0.5 to 50 wt.%, respectively, against the total amount of (A), (B) and (C), and the content of (D) is 0.001 to 10 pts.wt. against 100 pts.wt. the total amount of (A), (B) and (C).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-53812
(P2000-53812A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 23/02		C 0 8 L 23/02	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	Z 4 J 0 0 2
27/28	1 0 2	27/28	1 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/098		5/098	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-220937

(22) 出願日 平成10年8月5日 (1998.8.5)

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社
大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号
梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 仁宮 賢二

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合
成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 豊住 政彦

岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合
成化学工業株式会社水島事業所内

(72) 発明者 増元 博樹

岡山県倉敷市松江4丁目8番1号 日本合
成化学工業株式会社水島事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及びその成形方法、その多層構造体

(57) 【要約】

【課題】 スクラップリターンや長時間の連続運転においても、押出機内部の樹脂圧力が上昇しない、熔融成形性に優れた樹脂組成物及びその成形方法、その用途を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性樹脂(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)、ハイドロタルサイト系化合物以外の無機充填材(C)及び高級脂肪酸金属塩(D) (好ましくは更にハイドロタルサイト系化合物(E)からなり、かつ、無機充填材(C)の平均粒子径が1~20 μ mであり、(A)、(B)、(C)の合計量に対して、(A)の含有量が30~99重量%、(B)の含有量が0.5~20重量%、(C)の含有量が0.5~50重量%で、更に(A)、(B)、(C)の合計量100重量部に対して、(D)の含有量が0.001~10重量部である樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)、ハイドロタルサイト系化合物以外の無機充填材(C)及び高級脂肪酸金属塩

(D)からなり、かつ、無機充填材(C)の平均粒子径が $1\sim 20\mu\text{m}$ であり、熱可塑性樹脂(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)、無機充填材(C)の合計量に対して、熱可塑性樹脂(A)の含有量が $30\sim 99$ 重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)の含有量が $0.5\sim 20$ 重量%、無機充填材(C)の含有量が $0.5\sim 50$ 重量%で、更に熱可塑性樹脂(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)、無機充填材(C)の合計量 100 重量部に対して、高級脂肪酸金属塩(D)の含有量が $0.001\sim 10$ 重量部であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 更に、熱可塑性樹脂(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)、無機充填材(C)の合計量 100 重量部に対してハイドロタルサイト系化合物(E)を $0.001\sim 10$ 重量部含有してなることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 下記①式を満足することを特徴とする請求項1又は2記載の樹脂組成物。

$$\text{【数1】 } Wb \times Dc \times Wc \leq 4000 \quad \dots \text{①}$$

Wb: 樹脂組成物中の(A)、(B)、(C)の合計量に対するエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)の含有量(重量%)

Dc: 無機充填材(C)の平均粒子径(μm)

Wc: 樹脂組成物中の(A)、(B)、(C)の合計量に対する無機充填材(C)の含有量(重量%)

【請求項4】 請求項1～3いずれか記載の樹脂組成物を押出機で熔融成形するに当たり、少なくとも1枚以上のスクリーンパックを使用し、そのスクリーンのオープニングが $50\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする成形方法。

【請求項5】 請求項1～3いずれか記載の樹脂組成物を少なくとも一層とすることを特徴とする多層構造体。

【請求項6】 熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層/接着樹脂層/エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層の構成を有することを特徴とする請求項5記載の多層構造体。

【請求項7】 熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層/接着樹脂層/エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層/接着樹脂層/熱可塑性樹脂層の構成を有することを特徴とする請求項5記載の多層構造体。

【請求項8】 熱可塑性樹脂層/樹脂組成物層/接着樹脂層/エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層/接着樹脂層/樹脂組成物層/熱可塑性樹脂層の構成を有することを特徴とする請求項5記載の多層構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熔融成形時のロン

グラン性の改善された熱可塑性樹脂(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)(以下、EVOHと略記する。)、無機充填材(C)及び高級脂肪酸金属塩(D)からなる樹脂組成物に関し、更にそれを用いた成形方法及び多層構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ポリエチレン、ポリプロピレンを始めとするポリオレフィン系樹脂に代表される熱可塑性樹脂とEVOHとの混合物を熔融成形して各種の成形物が得られているが、該技術の目的は、①各々単独では得られない物性を得ること、②熱可塑性樹脂とEVOHとの積層構造物の製造時に発生する製品のクズや端部、あるいは不良品の回収による再利用(スクラップリターン或いはリグラインド)の2つに大別される。工業的な規模での実施に限るなら②の場合の方が産業上の有用性は顕著である。

【0003】 しかしながら、上記の如き熱可塑性樹脂とEVOHからなるシートやフィルム等の積層構造物を成形し、そのスクラップ組成物をリグラインド層として熔融成形によってフィルム、シート等の積層構造物を製造しようとする場合、該組成物が成形時にゲル化を起したり、又焼けと呼ばれる熱着色樹脂や炭化した樹脂が押出機内に付着して長期間にわたって連続して熔融成形が行えない、いわゆるロングラン性が劣るという問題点がある。又、該熔融時のゲル化物や熱可塑性樹脂とEVOHの相分離異物が成形物中にしばしば混入するため、例えばフィルム成形においてはフィッシュアイの発生をはじめとする成形物の欠陥の大きな原因となり、製品の品質低下を免れない。

【0004】 特に、近年では、積層構造物の剛性や耐熱性、外観の向上を目的として、熱可塑性樹脂に無機充填材を配合することが行われており、その積層構造物を回収再利用した、熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)及び無機充填材(C)からなる樹脂組成物の熔融成形が行われることになるのであるが、該熔融成形作業においては、短時間内に押出機内部の樹脂圧力が上昇して運転不能となる、いわゆるロングラン成形が不可となる現象が顕著に認められ、そのたびごとに押出機を解体してスクリーンパックの交換あるいはスクリーンを清掃しなければならないという非常に面倒な作業を強いられているのである。

【0005】 そこで、上記解決策として、特開平3-72541号公報では、ポリオレフィン、エチレン含有率 $20\sim 65$ モル%、ケン化度 96 モル%以上のEVOH、酸化チタン、タルク、炭酸カルシウム、マイカ及び吸水性無機物から選ばれる少なくとも1種の無機物及び、エチレン含有率 $68\sim 98$ モル%、ケン化度 20 モル%以上のEVOHからなり、相溶性に優れ、リグラインドに有効である樹脂組成物が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、本発明者等が上記公報開示技術を詳細に検討した結果、該技術では得られる成形物の外観や相分離異物の減少という効果はある程度認められるものの、溶融成形加工時の樹脂圧力の制御に関しては詳細な検討はされておらず、溶融成形する際の押出機の内部の樹脂圧力が上昇して運転不能となる現象が見られ、まだまだ不十分なものであることが判明した。

【0007】そこで、本発明ではこのような背景下において、外観や耐熱性に優れるとともに、度重なるスクラップリターンや長時間の連続運転においても、押出機内部の樹脂圧力が上昇せず、溶融成形性に優れた樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0008】

【問題点を解決するための手段】そこで、本発明者等は、上記の事情に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、ハイドロタルサイト系化合物以外の無機充填材(C)及び高級脂肪酸金属塩(D)からなり、かつ、無機充填材(C)の平均粒子径が $1\sim 20\mu\text{m}$ であり、熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、無機充填材(C)の合計量に対して、熱可塑性樹脂(A)の含有量が $30\sim 99$ 重量%、EVOH(B)の含有量が $0.5\sim 20$ 重量%、無機充填材(C)の含有量が $0.5\sim 50$ 重量%で、更に熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、無機充填材(C)の合計量 100 重量部に対して、高級脂肪酸金属塩(D)の含有量が $0.001\sim 10$ 重量部である樹脂組成物が、上記目的と合致することを見出し、本発明を完成した。

【0009】本発明では、更に、熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、無機充填材(C)の合計量 100 重量部に対してハイドロタルサイト系化合物(E)を $0.001\sim 10$ 重量部含有してなる樹脂組成物であるとき、又、下記①式を満足する樹脂組成物であるとき、本発明の効果を顕著に発揮する。

【数2】 $Wb \times Dc \times Wc \leq 4000 \quad \cdots \textcircled{1}$

Wb：樹脂組成物中の(A)、(B)、(C)の合計量に対するエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)の含有量(重量%)

Dc：無機充填材(C)の平均粒子径(μm)

Wc：樹脂組成物中の(A)、(B)、(C)の合計量に対する無機充填材(C)の含有量(重量%)

【0010】又、本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂層/本発明の樹脂組成物層/接着樹脂層/EVOH層、熱可塑性樹脂層/本発明の樹脂組成物層/接着樹脂層/EVOH層/接着樹脂層/熱可塑性樹脂層、熱可塑性樹脂層/本発明の樹脂組成物層/接着樹脂層/EVOH層/接着樹脂層/本発明の樹脂組成物層/熱可塑性樹脂層等の構成を有する多層構造体にも有用である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明す

る。本発明の熱可塑性樹脂(A)は、特に制限されず、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等が挙げられるが、中でもポリオレフィン系樹脂が好ましく用いられる。又、これらは単独で使用しても、2種併用して使用してもよい。ポリオレフィン系樹脂は、特に限定されないが、チーグラ型触媒を用いて製造されたものであって触媒に起因する塩素が $1\sim 300\text{ppm}$ 、好ましくは $3\sim 150\text{ppm}$ 含有されているポリオレフィン系樹脂を用いることにより、本発明の効果をより顕著に得ることが可能となる。

【0012】かかるポリオレフィン系樹脂としては、高密度、中密度、低密度の各種ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン等の単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン又はプロピレンを主体として1-ブテン、1-ヘキセン等の炭素数 $2\sim 20$ 程度の α -オレフィンとの共重合体、更にエチレン又はプロピレン等のオレフィンの含量が 90 モル%以上である比較的ポリオレフィンに近い組成を有するオレフィン-酢酸ビニル共重合体、オレフィン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体及び金属イオンが修飾されたアイオノマー樹脂等、あるいは上記ポリオレフィン系樹脂の単独又は共重合体を不飽和カルボン酸等でグラフト変性したものが1種又は2種以上任意に使用可能である。これらのうちでは特にメルトインデックス(MI)が $0.1\sim 15\text{g}/10\text{分}(190^\circ\text{C}, 2160\text{g})$ のポリエチレン系樹脂、又は $0.1\sim 12\text{g}/10\text{分}(230^\circ\text{C}, 2160\text{g})$ のポリプロピレン系樹脂の使用において樹脂圧力上昇の問題が発生しやすく、又本発明の効果も優れている。

【0013】本発明に用いられるEVOH(B)としては、エチレン含有量 $10\sim 70$ モル%、好ましくは $20\sim 60$ モル%、酢酸ビニル部分のケン化度 90 モル%以上、好ましくは 95 モル%以上の組成を有するものが挙げられる。エチレン含有量 10 モル%未満では熱安定性が悪く、溶融成形性が低下し、エチレン含有量が 70 モル%を越える時は酸素遮断性が低下するので実用性に乏しくなる。又、酢酸ビニル部分のケン化度が 90 モル%未満では熱安定性が不良であり、又、酸素遮断性、耐油性、耐水性等の物性に劣るので実用性に乏しい。

【0014】上記EVOH(B)はエチレンと酢酸ビニル(あるいはそれをケン化したビニルアルコール)の他に、不飽和カルボン酸又はそのエステル又は塩、不飽和スルホン酸又はその塩、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、プロピレン、ブテン、 α -オクテン、 α -オクタデセン等の α -オレフィン、酢酸ビニル以外のビニルエステル等の第3成分を 10 モル%程度以下の少量含んでいてもよい。

【0015】無機充填材(C)としては、ハイドロタルサイト系化合物以外のものであれば特に限定されず、例

えばマイカ、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン、クレイ、ガラスフレーク、ガラスビース、バーミキュライト、ス멕タイト等が挙げられ、単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。本発明では、かかる無機充填材(C)の平均粒子径が1~20 μ mであることが必要で、好ましくは3~18 μ m、特に好ましくは5~15 μ mである。該平均粒子径が1 μ m未満では該粒子の凝集によるゲルが成形物中に発生し、又積層構造物の耐熱剛性も不足することになり、又20 μ mを越えると樹脂圧力の上昇を抑制することが難しくなる。尚、ここで言う平均粒子径とは公知の測定法、例えば光透過遠心沈降法等によって測定される値である。

【0016】高級脂肪酸金属塩(D)としては、特に限定されないが、炭素数8以上の高級脂肪酸金属塩が好ましく、例えば、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ノナデカン酸、オレイン酸、カプリン酸、ペヘニン酸、リノール酸等の高級脂肪酸のナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩、亜鉛金属塩等が挙げられる。かかる中でもステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸の金属塩が効果の点で特に顕著である。

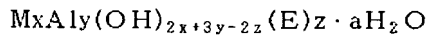
【0017】本発明では、上記熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、無機充填材(C)及び高級脂肪酸金属塩(D)からなるが、かかる各成分の含有量については、熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、無機充填材(C)の合計量に対して、熱可塑性樹脂(A)の含有量が30~99重量%、好ましくは40~98重量%、更に好ましくは50~93重量%であり、EVOH(B)の含有量が0.5~20重量%、好ましくは1~16重量%、更に好ましくは2~12重量%であり、無機充填材(C)の含有量が0.5~50重量%、好ましくは1~40重量%、更に好ましくは5~30重量%である。

【0018】かかる熱可塑性樹脂(A)の含有量が30重量%未満では樹脂圧力の上昇を抑制することが困難となり、更に成形品の外観も悪化し、99重量%を越えると積層構造体のガスバリアー性と耐熱剛性が不足することとなる。EVOH(B)の含有量が0.5重量%未満では積層構造体のガスバリアー性が不足することになり、20重量%を越えると樹脂圧力の上昇を抑制することが困難となり、更に成形品の外観も悪化する。無機充填材(C)の含有量が0.5重量%未満では積層構造体の耐熱剛性が不足することとなり、50重量%を越えると樹脂圧力の上昇を抑制することが困難となり、更に成形品の外観も悪化する。

【0019】更に、高級脂肪酸金属塩(D)の含有量は、熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、無機充填材(C)の合計量100重量部に対して0.001~10重量部、好ましくは0.005~5重量部、更に好まし

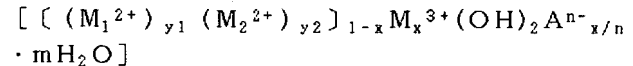
くは0.01~1重量部である。かかる高級脂肪酸金属塩(D)の含有量が0.001重量部未満では樹脂圧力の上昇を抑制することが困難となり、10重量部を越えると成形品の外観が悪化し、商品価値が低下することとなる。

【0020】更に本発明では、上記(A)~(D)の成分に加えて、ハイドロタルサイト系化合物(E)を含有させることが好ましく、かかるハイドロタルサイト系化合物(E)の含有により、本発明の溶融成形性が一段と向上するのである。ハイドロタルサイト系化合物(E)としては、例えば、一般式、



(式中MはMg, Ca又はZn、EはCO₃又はHPO₄、x, y, zは正数、aは0又は正数)で示される化合物で、具体的には、Mg_{4.5}Al₂(OH)₁₃CO₃·3.5H₂O, Mg₅Al₂(OH)₁₄CO₃·4H₂O, Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O, Mg₈Al₂(OH)₂₀CO₃·5H₂O, Mg₁₀Al₂(OH)₂₂(CO₃)₂·4H₂O, Mg₆Al₂(OH)₁₆HPO₄·4H₂O, Ca₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O, Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O等が挙げられる。又、以上に限らず、例えば、Mg₂Al(OH)₉·3H₂O中のOHの一部がCO₃又はHPO₄に置換された如き化学式の明確に示されないものや更には結晶水の除去されたもの(a=0)であっても同等の効果が期待できる。特にこれらのうちMがMgで、EがCO₃である化合物が最も顕著な効果を示す。

【0021】更に、ハイドロタルサイト系化合物(E)として、下記一般式で示されるハイドロタルサイト系固溶体を用いることも可能である。



(式中M₁²⁺はMg, Ca, Sr及びBaから選ばれる金属の少なくとも1種、M₂²⁺はZn, Cd, Pb, Snから選ばれる金属、M_x³⁺は3価金属、Aⁿ⁻はn価のアニオン、x, y₁, y₂, mはそれぞれ0<x≤0.5、0.5<y₁<1、y₁+y₂=1、0≤m<2で示される正数)

上記の一般式において、M₁²⁺としてはMg, Caが好ましく、M₂²⁺としてはZn, Cdが好ましく、更にM_x³⁺としてはAl, Bi, In, Sb, B, Ga, Ti等が例示できるが、Alが実用的である。又、Aⁿ⁻としては、CO₃²⁻、OH⁻、HCO₃⁻、サリチル酸イオン、クエン酸イオン、酒石酸イオン、NO₃⁻、I⁻、(OOC-COO)²⁻、ClO₄⁻、CH₃COO⁻、CO₃²⁻、(OOCCH=CHCOO)²⁻、[Fe(CN)₆]⁴⁻が挙げられ、CO₃²⁻やOH⁻が有用である。

【0022】かかるハイドロタルサイト系固溶体の具体の実例としては、[Mg_{0.75}Zn_{0.25}]_{0.67}Al_{1.33}(OH)₂(CO₃)_{0.165}·0.45H₂O、[Mg_{0.73}Zn_{0.21}]_{0.7}Al_{1.3}(OH)₂(CO₃)_{0.15}、[Mg

$1/7 \text{ Ca}_{3/7} \text{ Zn}_{3/7}]_{0.7} \text{ Al}_{0.3} (\text{OH})_2 (\text{OOCH}$
 $\text{C}=\text{CHCOO})_{0.15} \cdot 0.41 \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Mg}_{5/7} \text{ Cd}$
 $1/7]_{0.7} \text{ Al}_{0.3} (\text{OH})_2 (\text{CH}_3\text{COO})_{0.3} \cdot 0.3$
 $4 \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Mg}_{5/7} \text{ Pd}_{2/7}]_{0.7} \text{ Al}_{0.30} (\text{OH})$
 $2 (\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.52 \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Mg}_{0.74} \text{ Z}$
 $\text{n}_{0.26}]_{0.68} \text{ Al}_{0.32} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.16}$ 、 $[\text{Mg}$
 $0.56 \text{ Zn}_{0.44}]_{0.68} \text{ Al}_{0.32} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.16}$
 $\cdot 0.2 \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Mg}_{0.81} \text{ Zn}_{0.19}]_{0.74} \text{ Al}$
 $0.26 (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.13}$ 、 $[\text{Mg}_{0.75} \text{ Zn}_{0.25}]$
 $0.8 \text{ Al}_{0.20} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.10} \cdot 0.16 \text{H}_2\text{O}$ 、
 $[\text{Mg}_{0.71} \text{ Zn}_{0.29}]_{0.7} \text{ Al}_{0.30} (\text{OH})_2 (\text{NO}_3)$
 0.30 、 $[\text{Mg}_{0.71} \text{ Zn}_{0.29}]_{0.7} \text{ Al}_{0.30} (\text{OH})$
 $2 (\text{OOCHC}=\text{CHCOO})_{0.15}$ 、 $[\text{Mg}_{0.14} \text{ Ca}$
 $0.57 \text{ Zn}_{0.28}]_{0.7} \text{ Al}_{0.30} (\text{OH})_{2-3} \cdot 0.25 \text{H}_2\text{O}$
 等が挙げられ、 $[\text{Mg}_{0.75} \text{ Zn}_{0.25}]_{0.67} \text{ Al}$
 $0.33 (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.165} \cdot 0.45 \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Mg}_{0.}$
 $79 \text{ Zn}_{0.21}]_{0.7} \text{ Al}_{0.3} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.15}$ 、
 $[\text{Mg}_{6/7} \text{ Cd}_{1/7}]_{0.7} \text{ Al}_{0.3} (\text{OH})_2 (\text{CH}_3\text{CO}$
 $\text{O})_{0.3} \cdot 0.34 \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Mg}_{5/7} \text{ Pd}_{2/7}]_{0.7} \text{ Al}$
 $0.30 (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.52 \text{H}_2\text{O}$ が好適に使用される。

【0023】かかるハイドロタルサイト系化合物(E)の含有量は、熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、無機充填材(C)の合計量100重量部に対して、0.001~10重量部であることが好ましく、更には0.005~5重量部、特には0.01~1重量部であることが好ましい。かかるハイドロタルサイト系化合物(E)の含有量が0.001重量部未満では樹脂圧力上昇の抑制が不充分となることがあり、10重量部を越えると成形物の外観が悪化し商品価値が低下することとなり好ましくない。

【0024】又、本発明は、上記の如き(A)~(D)又は(A)~(E)からなる樹脂組成物であるが、特に上述の①式を満足するとき、特に優れたリグラインド性、溶融成形性を示すものである。該①式において、 $Wb \times Dc \times Wc$ の値が4000を越えるようでは、樹脂圧力上昇の抑制が不充分となることがあり本発明の効果を顕著に発揮しなくなる。該①式を満足させるためには、特にEVOH(B)の含有量及び/又は無機充填材(C)の含有量を少なくすることが好ましい。

【0025】本発明の樹脂組成物は、上記の如き(A)~(D)又は(A)~(E)を配合してなるものであるが、その配合方法は特に限定されず、(A)~(E)を一括配合したり、又、任意の2成分を配合した後、残る成分を順次配合したりする等、いずれでもよく、適宜選択して採用される。中でも特に熱可塑性樹脂(A)に高級脂肪酸金属塩(D)及び/又はハイドロタルサイト系化合物(E)を予め配合しておくことが成形物のゲルのような異物の発生を抑制できる点で好ましい。

【0026】かかる混合手段としては任意の態様が挙げ

られる。例えば、熱可塑性樹脂(A)と高級脂肪酸金属塩(D)、又は熱可塑性樹脂(A)と高級脂肪酸金属塩(D)及びハイドロタルサイト系化合物(E)をヘンシェルミキサーやタンブラー等で混合するか、押出機等で溶融混合した後、無機充填材(C)を溶融混合し、更にEVOH(B)を溶融混合する方法、更にはEVOH(B)からなる層と熱可塑性樹脂(A)、無機充填材(C)及び高級脂肪酸金属塩(D)(更にハイドロタルサイト系化合物(E))の混合物からなる層の2層以上の積層構造物を再度溶融混合する方法等が挙げられる。後者の方法においては、通常は上記積層構造物の製造時に発生するクズ、端部、不良品等の破砕品(いわゆるリグラインド)を溶融混合する方法等が挙げられる。

【0027】かくして得られた本発明の樹脂組成物は、各種の溶融成形物に利用される。かかる溶融成形物の製造において、溶融成形時の温度条件としては約160~280℃とするのが望ましく、又、押出機で溶融成形するに当たり、少なくとも1枚以上のスクリーンバックを使用し、そのスクリーンのオープニングが50 μm 以上で有ることが好ましく、更には100~400 μm であることが好ましい。該オープニングが50 μm 未満では樹脂圧力上昇の抑制が不充分となることがあり好ましくない。

【0028】成形に際しては必要に応じガラス繊維、炭素繊維等の補強材、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、パラフィン、高級脂肪酸アミド系、エポキシ系等の滑剤、上記無機充填材(C)以外のフィラー、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、発泡剤等の公知の添加剤を適当配合することもある。

【0029】溶融成形法としては射出成形法、圧縮成形法、押出成形法等任意の成形法が採用できる。このうち押出成形法としてはT-ダイ法、中空成形法、パイプ押出法、線状押出法、異型ダイ押出法、インフレーション法、メルトスパン法等が挙げられる。

【0030】本発明の方法によって得られる成形物の形状は任意であり、フィルム、シート、テープ、ボトル、チューブ、タンク、ホース、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等のみならず、本発明の樹脂組成物を少なくとも一層とする多層構造体とすることも重要で、積層する場合の相手側樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、EVOH、ナイロン-6、ナイロン-6,6等のポリアミド系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等がよく使用される。勿論、上記以外の通常の熱可塑性樹脂、例えばポリカーボネート、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンであっても何等差支えない。かかる熱可塑性樹脂及びEVOHは、上記の熱可塑性樹脂(A)及びEVOH(B)と同様のものを用いることができる。

【0031】具体的な多層構造体の層構成としては、熱可塑性樹脂層／本発明の樹脂組成物層／接着樹脂層／EVOH層、熱可塑性樹脂層／本発明の樹脂組成物層／接着樹脂層／EVOH層、接着樹脂層／熱可塑性樹脂層、熱可塑性樹脂層／本発明の樹脂組成物層／接着樹脂層／EVOH層／接着樹脂層／本発明の樹脂組成物層／熱可塑性樹脂層や更には本発明の樹脂組成物層／接着樹脂層／EVOH層、本発明の樹脂組成物層／接着樹脂層／EVOH層、接着樹脂層／EVOH層、本発明の樹脂組成物層／接着樹脂層、EVOH層／接着樹脂層／熱可塑性樹脂層、本発明の樹脂組成物層／接着樹脂層／EVOH層／接着樹脂層、本発明の樹脂組成物層／熱可塑性樹脂層等が挙げられる。

【0032】かかる接着樹脂層に用いられる接着樹脂としては、公知の接着剤を用いることができ、例えば不飽和カルボン酸又はその無水物で変性された密度0.86～0.95 g/cm³のエチレン- α -オレフィン共重合体が好ましく、上記のポリオレフィン系樹脂と同様の樹脂を不飽和カルボン酸又はその無水物で共重合又はグラフト変性することにより得ることができ、勿論変性には、未変性のエチレン- α -オレフィン共重合体と不飽和カルボン酸又はその無水物のブレンドも含まれる。不飽和カルボン酸又はその無水物としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられ、中でも無水マレイン酸が好適に用いられる。

【0033】このときのエチレン- α -オレフィン共重合体に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物量は、0.001～10重量%が好ましく、更に好ましくは、0.01～5重量%である。該含有量が少ないと接着力が低下し、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなり好ましくない。かかる接着性樹脂を隣接する層に混ぜることも可能である。

【0034】本発明の多層構造体は、シートやフィルム状だけでなく、上記の共押出成形法、共射出成形法、共押出インフレ成形法やブロー成形法等により、パイプ・チューブ状やタンク・ボトル等の容器等に成形することができ、更には該多層構造体を100～150℃程度に再度加熱して、ブロー延伸法等により延伸することも可能である。又、本発明の多層構造体の各層（本発明の樹脂組成物層以外）には、成形加工性、物性等の向上のために酸化防止剤、滑剤、帯電防止剤、可塑剤、着色剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、無機・有機充填材等を本発明の効果を阻害しない範囲で添加することもできる。

【0035】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説

成形条件 押出機 : 40mm径単軸押出機
スクリュ : L/D=28 圧縮比3.5
スクリーンパック : オープニング120 μ mのもの2枚使用

明する。尚、実施例中「部」、「%」とあるのは、特に断わりのない限り、重量基準を意味する。以下の樹脂や化合物を用意した。

〔ポリオレフィン系樹脂(A)〕

A1 ; ポリプロピレン (MI=0.8g/10分、密度0.90g/cm³、塩素含有量110ppm)

A2 ; 無水マレイン酸変性ポリプロピレン (MI=1.0g/10分、密度0.89g/cm³、塩素含有量80ppm)

A3 ; 高密度ポリエチレン (MI=6.0g/10分、密度0.952g/cm³、塩素含有量15ppm)

尚、上記のMIは、230℃(ポリプロピレン)、190℃(ポリエチレン)、2160g荷重時におけるメルトフローインデックスを表す。

【0036】〔EVOH(B)〕

B1 ; エチレン含有量38モル%、ケン化度99.6モル%、MI=3.5g/10分

B2 ; エチレン含有量27モル%、ケン化度99.5モル%、MI=6g/10分

B3 ; エチレン含有量40モル%、ケン化度98.7モル%、MI=8g/10分

尚、上記のMIは、210℃、2160g荷重時におけるメルトフローインデックスを表す。

【0037】〔無機充填材(C)〕

C1 ; タルク (平均粒子径11 μ m、タルカンパウダーPK-C (林化成社製))

C2 ; カオリン (平均粒子径0.4 μ m、ASP200 (林化成社製))

C3 ; タルク (平均粒子径22 μ m、クラウンタルクDR (松村産業社製))

〔高級脂肪酸金属塩(D)〕

D1 ; ステアリン酸カルシウム (日本油脂社製)

D2 ; 12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム (栄伸化成社製)

【0038】〔ハイドロタルサイト系化合物(E)〕

E1 ; Mg_{4.5}Al₂(OH)₁₃CO₃·3.5H₂O

E2 ; [Mg_{0.75}Zn_{0.25}]_{0.67}Al_{0.33}(OH)₂(CO₃)_{0.165}·0.45H₂O

【0039】〔接着樹脂〕

F1 ; 変性ポリオレフィン系樹脂 (商品名: モディックAP P512 (三菱化学社製))

【0040】実施例1～3、比較例1～7

表1に示す如き熱可塑性樹脂(A)、EVOH(B)、無機充填材(C)、高級脂肪酸金属塩(D)、ハイドロタルサイト系化合物(E)を単軸押出機にて熔融混合し、熔融成形を行い、シートを得た。成形条件は以下の通りである。

ダイ : コートハンガータイプ
 押出温度 : シリンダー先端部240℃
 ダイ230℃

スクリー回転数: 40 rpm

得られたシートを粉碎して再び同条件でシート成形を行う操作を10回繰り返して、1回目、5回目及び10回目の成形時の樹脂圧の変化を測定した。

【0041】又、1回目、5回目及び10回目の得られたシートの外観を目視で観察し、以下の評価基準で評価した。

①表面平滑性

○・・・スジや表面の肌荒れがほとんど認められない。

△・・・スジや表面の肌荒れが若干認められる。

×・・・スジや表面の肌荒れが多く認められる。

②ゲル異物

シート100cm² (10cm×10cm) 当たりの径0.4mm以上のゲル異物の個数を測定し、下記の基準で評価した。

○・・・2個未満

△・・・3～10個

×・・・11個以上

それぞれの結果を表2に示す。

【0042】

【表1】

	(A) (配合量)		(B) (配合量)		(C) (配合量)(粒径)		(D) (配合量)	(E) (配合量)	①式 の値
実施例1	A1	A2	B2		C1	11μm	D2	E1	528
	(78)	(6)	(4)		(12)		(0.2)	(0.2)	
" 2	A3		B3		C1	11μm	D1	E2	704
	(84)		(8)		(8)		(0.3)	(0.1)	
" 3	A1	A2	B1		C1	11μm	D1	---	1760
	(64)	(10)	(10)		(16)		(0.5)		
比較例1	A1		B1		C1	11μm	D1	---	12672
	(28)		(24)		(48)		(0.5)		
" 2	A1	A2	B1		C1	11μm	D1	---	5280
	(44)	(10)	(30)		(16)		(0.5)		
" 3	A1	A2	B1		C1	11μm	D1	---	6600
	(20)	(10)	(10)		(60)		(0.5)		
" 4	A1	A2	B1		C1	11μm	---	---	1760
	(64)	(10)	(10)		(16)				
" 5	A1	A2	B1		C1	11μm	D1	---	1760
	(64)	(10)	(10)		(16)		(15)		
" 6	A1	A2	B1		C2	22μm	D1	---	3520
	(64)	(10)	(10)		(16)		(0.5)		
" 7	A1	A2	B1		C3	0.4μm	D1	---	64
	(64)	(10)	(10)		(16)		(0.5)		

注) (A)、(B)、(C)の配合量は(A)、(B)、(C)の合計量に対する重量%で、(D)の配合量は(A)、(B)、(C)の合計量100重量部に対する重量部である。

【0043】

【表2】

	1回目			5回目			10回目		
	樹脂圧力		外観	樹脂圧力		外観	樹脂圧力		外観
	(kg/cm ²)	①	②	(kg/cm ²)	①	②	(kg/cm ²)	①	②
実施例1	70	○	○	71	○	○	72	○	○
" 2	68	○	○	68	○	○	69	○	○
" 3	75	○	○	76	○	○	76	△	△
比較例1	81	×	△	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
" 2	75	△	△	98	×	×	(*)	(*)	(*)
" 3	80	×	○	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)

" 4	76	○	○	89	△	△	102	×	×
" 5	70	×	○	70	×	○	70	×	△
" 6	77	△	○	87	×	△	100	×	×
" 7	75	○	×	77	○	×	78	△	×

(*) : 樹脂圧力が高すぎるため測定不可であり、又シートも得られなかった。

【0044】実施例4

ポリオレフィン系樹脂(A1)80%と無機充填材(C1)20%の混合物100重量部に対して、高級脂肪酸金属塩(D1)0.5部とハイドロタルサイト系化合物(E2)0.5部を単軸押出機にて熔融混合して得られた樹脂組成物(ア)を用いて、樹脂組成物(ア)層/樹脂組成物(ア)層/接着樹脂(F1)層/EVOH(B

1)層/接着樹脂(F1)層/樹脂組成物(ア)層(厚み=100 μ m/400 μ m/100 μ m/100 μ m/100 μ m/500 μ m)の構成を有する多層構造体を4種6層フィードブロックダイを用いて下記条件で製造した。

【0045】

成形条件

押出機

- ①65mm径押出機(ポリオレフィン系樹脂(A1)層用)
- ②65mm径押出機(樹脂組成物(ア)又は(イ)層用)
- ③30mm径押出機(接着性樹脂(F1)層用)
- ④30mm径押出機(EVOH(B1)層用)

押出温度

(℃)

C1	C2	C3	C4	AD	FB	ダイ
①200	230	230	210	220	220	230
②200	230	230	210	220	220	230
③200	230	---	---	220	220	230
④200	230	---	---	220	220	230

スクリー回転数

- ①20rpm、②25rpm、③10rpm、④15rpm

ダイ幅

650mm

押出量

24kg/hr

引取速度

0.33m/min

ロール温度

80℃

【0046】上記で得られた多層構造体を1~5mm角程度に粉碎した樹脂組成物(イ)を上記②の層として再び同条件で多層構造体、樹脂組成物(ア)層/樹脂組成物(イ)層/接着樹脂(F1)層/EVOH(B1)層/接着樹脂(F1)層/樹脂組成物(ア)層(厚み=100 μ m/400 μ m/100 μ m/100 μ m/100 μ m/500 μ m)を製造した。これを1回目としてかかる操作を10回繰り返す(スクラップリターン)して、1回目、5回目及び10回目で得られた多層構造体を用いて、下記の条件にて真空圧空成形機でカップを成形した。尚、1回目の多層構造体の樹脂組成物(イ)層中のEVOH含有量は約9%で、5回目及び10回目のEVOH含有量は約13%であった。又、無機充填材の含有量は1回目約16%、5回目及び10回目約14%、高級脂肪酸金属塩は約0.4部、5回目及び10回目約0.3部、ハイドロタルサイト系化合物は1回目約0.4部、5回目及び10回目約0.3部であった。

【0047】成形条件

ヒーター温度 上下450℃

積層体表面温度 160℃

カップ形状 口部; 9×9cm, 底部; 8×8cm, 深さ; 6.5cm

得られたカップの外観を下記の要領で評価した。

【0048】(外観)

得られたカップの外観を目視観察して、以下の基準で評価した。

- a --- 表面平滑性良好でスジ・異物なし
- b --- 若干スジあり、異物なし
- c --- 全体的にスジ多い、異物なし
- d --- 全体的にスジ多く、若干異物あり
- e --- 全体的にスジ・異物多い

【0049】実施例5

実施例4において、樹脂組成物(ア)としてポリオレフィン系樹脂(A1)85%と無機充填材(C1)15%の混合物100部に対して、高級脂肪酸金属塩(D1)0.8部とハイドロタルサイト系化合物(E1)0.3部を単軸押出機にて熔融混合して得られた樹脂組成物を用いた以外は同様に行って、同様に評価をした。

【0050】実施例6

実施例4において、多層構造体の構成を樹脂組成物(ア)層/樹脂組成物(イ)層/接着樹脂(F1)層/EVOH(B1)層/接着樹脂(F1)層/樹脂組成物(イ)層/樹脂組成物(ア)層=200 μ m/200 μ m/100 μ m/100 μ m/100 μ m/200 μ m

／400 μ mとした以外は同様に行って、同様に評価をした。

【0051】比較例8

実施例4において、樹脂組成物(A)として実施例4のポリオレフィン系樹脂(A1)と無機充填材(C1)の混合物のみを用いた以外は同様に行って、同様に評価をした。

【0052】比較例9

実施例4において、樹脂組成物(A)として実施例5のポリオレフィン系樹脂(A1)と無機充填材(C1)の混合物のみを用いた以外は同様に行って、同様に評価をした。それぞれの結果を表3に示す。

【0053】

【表3】

	外 観		
	1回目	5回目	10回目
実施例4	a	b	b
" 5	a	a	a
" 6	a	b	b
比較例8	b	d	e
" 9	a	d	e

注) 上記回数は、スクラップリターンの回数を表す。

【0054】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、上記の如き(A)～(D)成分、好ましくは(A)～(E)成分を配合し、更に(C)が特定の平均粒子径を有しているため、外観や耐熱性に優れるとともに、度重なるスクラップリターンや長時間の連続運転においても、押出機内部の樹脂圧力が上昇せず、熔融成形性に優れた樹脂組成物であり、各種多層構造体として利用することができ、包装フィルム、容器、ビン・ボトル、食品トレイ、シート、各種機器部品等に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C08L 101/00

識別記号

FI
C08L 101/00

テマコード(参考)

Fターム(参考) 4F100 AA01A AC10A AH02A AH08A
AK01A AK01B AK01C AK01E
AK03 AK69A AK69D AL05A
AL06 BA01 BA04 BA05 BA06
BA07 BA10B BA10D BA15
CA23A CB00 CB00C CB00E
DE01A EH112 EH172 GB15
GB16 GB23 JB16A JB16B
JJ03 JL01 JL11C JL11E
YY00A
4J002 BB031 BB051 BB061 BB071
BB121 BB151 BB171 BB231
BE032 CF031 CG001 CH001
CK021 CL001 DE236 DE288
DJ006 DJ036 DJ046 DJ056
DL006 EG027 EG037 EG047
FD010 FD016 FD020 FD050
FD070 FD090 FD100 FD170
FD180 FD202 FD207 FD208
FD320 GF00 GG01

